아크 플라즈마 증착공정을 통한 Pt/C 나노촉매 합성 및 특성평가

주혜숙 · 최한신^{a,*} · 하현필^b · 김도향

연세대학교, ^a한국생산기술연구원, ^b한국과학기술연구원

Characteristics of Pt/C Nano-catalyst Synthesized by Arc Plasma Deposition

Hyesook Joo, Hanshin Choi^{a,*}, Heon Phil Ha^b, and Do Hyang Kim

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Yonsei University 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

^aKorea institute of rare matels, Korea Institute of Industrial Technology, 7-47 Songdo-dong Yeonsoo-gu Incheon Mrtropolitan City, Incheon 406-840, Korea

^bCenter for materials architecturing, Korea Institute of Science & Technology, Hwarangno 14-gil 5, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

(Received November 7, 2011; Revised December 20, 2011; Accepted December 29, 2011)

Abstract Electricity is generated by the combined reactions of hydrogen oxidation and oxygen reduction which occur on the Pt/C catalyst surface. There have been lots of researches to make high performance catalysts which can reduce Pt utilization. However, most of catalysts are synthesized by wet-processes and a significant amount of chemicals are emitted during Pt/C synthesis. In this study, Pt/C catalyst was produced by arc plasma deposition process in which Pt nano-particles are directly deposited on carbon black surfaces. During the process, islands of Pt nano-particles were produced and they were very fine and well-distributed on carbon black surface. Compared with a commercialized Pt/C catalyst (Johnson & Matthey), finer particle size, narrower size distribution, and uniform distribution of APD Pt/C resulted in higher electrochemical active surface area even at the less Pt content.

Keywords: PEMFC, Nano-catalyst, Arc plasma deposition, Characteristics

1. 서 론

인류의 활동이 지구환경에 미치는 영향에 대한 거시적 접근과 중장기적 전망은 Holdren 등의 고찰을 통해 제시된 다음의 관계식을 통해 이해할 수 있다[1]. UN의 보고서에 따르면 인구는 지속적으로 증가하고 있고, 글로벌 경제 역시 지속적으로 성장하고 있다. 따라서, 인구와 경제 성장에 따른 환경부하의 현재에도 계속 증가하고 있고, 미래에도 지속적으로 증가할 것으로 예상된다. Friedman이 “Code Green”에서 언급한 관점을 접목하면 충분한 구매력을 갖춘 인구(Americum)가 지속적으로 증가하고, 이에 따라 소비증가와 환경부하의 증가가 가속화될 것이라 예상

할 수 있다. 반면에, 기술(정확히, 청정기술)적인 측면은 청정기술의 수준과 보급정도에 따라서 환경부하를 저감할 수 있어 환경친화적인 기술개발의 중요성이 여기에 있다고 할 수 있다. 현재 세계경제는 기후변화경제로 빠르게 이행하고 있으며, 협의의 관점에서 인류활동의 과정에서 발생하는 온실가스의 배출을 전 지구적으로 규제하여 지구의 지속성을 확보하고자 한다. 그러나, 현재 우리는 화석연료를 기저 에너지원으로 하는 탄소사회에 있고, 탄소사회는 에너지 소비가 탄소 배출과 연동되어 있는 구조이다. 따라서, 탄소 에너지 소비를 저감하는 기술의 개발과 더불어 수소와 같은 청정 에너지원의 활용을 증가하는 기술을 통해 에너지 소비와 배출이 탈 연동되는 수소사회로

*Corresponding Author : H. S. Choi, TEL: +82-32-850-0135, FAX: +32-850-0522, E-mail: hschoi@kitech.re.kr

의미있는 전환이 이루어질 필요가 있다[2]. 이러한 패러다임 전환의 측면에서, 연료전지는 탄소사회에서 수소사회로 전환함에 있어 수소를 이용하여 직접 전기 에너지를 발생하는 소자(device)이다. 고분자 물질을 전해질로 활용하는 고분자 전해질 연료전지는 향후 수송용 에너지원과 가정용 분산 에너지원으로써 타당성이 높게 평가되고 있다[3-5]. 현재 연료전지의 보급률은 무시할 수준이며, 높은 가격과 대량생산기술의 부족이 연료전지의 생산측면에서의 주요 원인이 된다. 연료전지의 기본 기구는 수소산화반응과 산소환원반응을 짝반응으로 하는 전기화학반응에 기초하고 있고, 각각의 반응은 촉매의 표면에서 발생한다. 현재 촉매는 탄소 지지체의 표면에 백금 나노입자가 분산된 Pt/C 촉매를 이용하고 있다[3, 6]. 백금은 고가인 동시에 자원의 유한성과 공급의 불안정성이 높아 연료전지 상용화를 위해 사용량 저감이나 대체소재 개발이 요구된다. 많은 연구를 통해서 백금 사용량의 저감이나 대체촉매소재를 개발하고 있으나 연료전지 성능 측면에서 적용이 어려운 현실이다.

$$I = P \times A \times T$$

- I(environmental burden): 인류의 활동에 의한 환경부하
- P(population): 인구수
- A(affluence): 경제력
- T(technology): 청정기술

백금 촉매는 일반적으로 습식공정에 기초한 다양한 공정기술이 보고되고 있고, 일부 건식공정을 통해 멤브레인이나 가스확산층에 직접 적층하는 기술이 제시되고 있다. 습식공정기술은 환원침전, 콜로이드, 에멀전, 전기도금 등의 공정으로 이온상태로부터 백금을 환원하고 탄소 표면에 담지하는 과정을 거친다[7]. 습식공정은 공정과정에 화학물질의 사용량이 많고, 공정이 복잡하며, 합금 촉매의 합성이 상대적으로 어려운 문제가 있어 대안 기술이 요구된다. 본 연구에서는 공정의 용이성 측면, 공정의 환경 친화성 측면, 공정의 응용성 측면에서 기존의 습식공정에 기반한 백금촉매합성기술을 대체할 건식공정기술로 물리기상증착 공정기술의 일종인 아크 플라즈마 증착기술을 적용하였다. 백금 타겟을 이용하여 지지체인 탄소입자 표면에 백금 나노입자를 직접 분산-증착하여 Pt/C 나노촉매를 합성하는 기술이다. 아크 플라즈마 증착공정을 이용하여 Pt/C 촉매를 합성하는 과정에 따라서 탄소입자의 표면에 백금입자가 형성되는 과정과 백금 나노입자의 형상을 관찰하였고, APD Pt/C 촉매의 촉매거동은 전기화학적 특성평가를 통해 평가하고 이를 상용촉매와 비교하였다.

Fig. 1. Arc plasma deposition system.

2. 실험방법

Pt/C 나노촉매 합성에 적용된 진공 아크 플라즈마 증착 장치(ULVAC-RIKO, JAPAN)의 개략도를 그림 1에 나타냈다. 아크 플라즈마 증착공정은 물리기상증착 공정기술의 일종으로 고밀도 에너지원인 아크를 통해 증착대상물질을 기화하는 방식이다. 본 연구에 적용된 아크 플라즈마 공정은 음극 아크 플라즈마 공정기술로 증착 대상물질인 Pt를 음극 전극으로 사용한다. 아크는 트리거 전극(trigger electrode)를 이용하여 형성시키며 Pt 기상은 소모성 Pt 전극과 양극간의 방전을 통해 형성된다. 음극의 국부영역(cathode spot)에 집중되는 방전전류는 고밀도 에너지원 특성을 가지므로 음극 타겟 물질의 기화와 이온화가 발생하게 된다. 전원은 펄스 DC를 적용하므로 양극의 냉각을 위한 추가 냉각계통을 필요로하지 않는 장점이 있다. 이러한 방전현상을 통해서 형성되는 기화종은 빠른 속도($10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)를 가진다. 탄소 지지체는 회전하는 분말 베드내에 장입되고 장입된 지지체 분말의 응집을 줄이고 나노입자 증착의 균일성을 높이기 위해서 주기적으로 충격을 가하는 구조로 구성되어 있다. Pt 타겟은 순도 99.99%의 원기둥 형상으로 직경이 10 mm이고 길이는 18 mm 이다. 백금 입자의 증착과정을 평가하기 위하여 촉매 지지체인 탄소(carbon black)는 Vulcan-XC(CABOT, USA)를 이용하였고 초기 장입량을 1.5 g으로 하였다. 아크 플라즈마 공정변수는 전압 100 V, 전기용량 1,080 μF 을 적용하였고, 펄스 주기는 3 Hz로 하였다. APD 공정에서 탄소 지지체 표면의 백금 입자 형성과 Pt/C내 백금 장입량(Pt loading)은 펄스 누적회수에 따라서 증가한다. APD 공정에서의 초기 백금입자의 형상과 성장모드를 관찰하기 위해서 펄스 누적 회수가 각각 1,000 회, 5,000 회, 그리고 20,000 회로 하였다. 펄스 누적 회수의 증가에 따른 백금 나노입자의 형상을 투과전자현미경으로 관찰하였다. 아크 플라즈마 공정에서의 백금 나노입자 합성과정 분석과 별도로 촉매평가용 5 wt.%

Pt/C 촉매를 합성하였다. 합성된 촉매의 특성평가는 물리적 특성평가와 전기화학적 특성평가를 실시하였다. 백금 나노입자의 크기분포는 동일한 배율의 이미지를 Image-Pro Plus v. 4.5를 통하여 직경을 측정하고 통계 처리하였다. 탄소 지지체 표면에 형성되는 백금 나노입자의 분포 균일성을 평가하는 척도로 수밀도(number density) 개념을 적용하였다. 백금 수밀도 측정을 위해서는 각 촉매입자를 1,000,000 배에서 촬영한 주사투과전자현미경 (scanning transmission electron microscopy, STEM) 사진을 이용하였다. $40 \times 40 \text{ nm}^2$ 면적에서 백금 나노입자의 개수를 측정하고 이를 임의의 위치에서 4회~12회 측정한 결과를 누적하는 방법으로 평가하였다. 합성된 촉매의 백금함유량은 ICP-MS 방법을 적용하여 측정하였다. 촉매특성평가는 cyclic voltametry 방법을 이용하여 전기화학반응표면적을 측정하고 이를 상용 촉매인 J&M 사 10 wt.% Pt/C 및 40 wt.% Pt/C와 비교하였다. C-V를 측정하기 위해서는 Pt/C 잉크(EOH:Nafion:PtC)를 합성하고 지름 3 mm glassy carbon 모재에 Pt/C 잉크 30 mg을 올려 건조하는 방법으로 전극을 제조하였다. 제조된 촉매전극은 0.5M H_2SO_4 용액을 전해질로 하고, 기준전극으로는 Ag/AgCl, 상대전극으로 백금을 이용하였다. 분극은 -0.2 ~ 0.8 V 범위에서 전압분극속도를 20 mV/s로 사이클 스캔을 실시하였다. Open cell potential로부터 양극분극과 음극분극의 전압 사이클의 과정에서 전극반응이 발생하게 되며 양극분극과정에 수소 탈착반응 백금산화반응이 발생하고 음극분극과정에 백금환원반응 수소 흡착반응이 발생한다. 사이클 분극곡선으로부터 전기화학반응 표면적은 다음의 식을 통해서 계산가능하다. Charge area는 사이클릭 분극곡선에서 수소 흡착반응과 탈착반응의 Coulombic charge의 평균값으로 계산된다[8-10].

$$S_{\text{SCSA}}(m^2 \cdot g^{-1}) = \frac{\text{Charge area}(\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2})}{210(\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}) \times \text{catalyst loading}(g \cdot m^{-2})}$$

[equation for ECSA]

3. 실험결과 및 고찰

3.1. APD Pt 성장모드

아크 플라즈마 증착기술을 이용한 분말코팅기술을 통해 Pt/C 나노촉매를 합성하였고, 아크의 펄스 누적 인가회수에 따른 Pt 함량의 변화를 분석하여 적용한 결과 백금 기상형성 속도는 $21.1 \mu\text{g}/\text{회}$ 로 계산되었다. 펄스 인가 누적 회수에 따라 합성된 나노촉매의 형상을 그림 2에 나타냈다. 펄스 인가 누적회수가 1,000 회인 경우에는 여러 번의 투과전자현미경 샘플에서도 그림 2(a)와 (b)에 나타난 바와 같이 탄소표면에서 백금 나노입자를 확인하기 어렵다.

탄소 지지체 분말의 장입량(높은 비표면적) 대비 백금 기상의 총량이 낮아 백금 입자를 확인할 수 있는 확률이 낮은 데 기인한다. 누적회수를 5,000 회로 증가시킨 경우에는 백금 입자의 증착형상이 다양한 형태로 나타난다. 1,000 회와 마찬가지로 증착되지 않은 경우를 포함하여 20,000 회에서 나타난 바와 같이 높은 수밀도를 나타내는 경우도 있었다. 그림 2(c)와 (d)는 국부영역에 나노입자가 형성된 사례를 나타낸다. 아크 플라즈마 공정에서 생성된 백금 기상의 물질흐름이 직진성을 가진다는 점과 탄소 나노입자가 분말 베드내에서 거시적 교반과 입자 단위의 회전이 충분히 이루어지지 않는 경우에 발생하는 문제점이 될 수 있는 반면 특정 면에 증착을 의도적으로 유도하는 경우 공정의 유용성이 높을 수 있다는 점을 동시에 확인할 수 있다. 그림 2(e)와 (f)는 펄스 인가회수가 누적 20,000 회인 경우의 샘플에 나타난 Pt/C 촉매의 형상을 나타낸다. 국부적으로는 나노 입자의 성장과 입자간의 충돌을 통해서 상대적으로 큰 입자도 형성되는 것이 관찰되나 탄소 나노입자 표면에 비교적 균일한 입도를 가지는 백금 나노입자가 높은 수밀도를 가지고 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 참고로, 20,000 회 방전을 실시한 백금입자의 입도 및 입도분포와 수밀도를 측정한 결과 탄소 지지체 표면에 증착된 백금 나노입자의 d_{10} , d_{50} , 그리고 d_{90} 값이 각각 0.8 nm, 1.1 nm, 그리고 1.4 nm로 나타났다.

아크 플라즈마 증착공정을 응용한 Pt/C 촉매 합성에서 탄소 지지체 표면에서의 백금 나노입자의 형성은 박막 코팅형성 기구를 이용하여 설명할 수 있다. 기상증착공정(thermal evaporation), 스퍼터링 공정(sputtering), 이온 플레이팅(ion plating), 화학기상증착(chemical vapor deposition) 공정기술등 진공 증착공정기술을 통한 박막의 형성은 공정기술의 종류와 공정변수, 증착소재와 기판소재의 특성 등에 따라서 증착 원소의 표면확산속도와 증착원소간 결합력과 증착원소-기판 원소간의 결합력 차에 따라 성장모드가 영향을 받게 된다. 진공 증착공정기술을 통한 박막 성장기구는 크게 island 성장 모드(Volmer-Weber model), layer 성장 모드(Frank van der Merwe model), 그리고 혼합 모드(Stranski-Krastanov model)로 구분이 가능하다. Island 성장모드는 기상상태의 원자(atom)가 대상 물질의 표면에 증착되고 증착된 원자(adatom)가 표면확산을 통해 핵을 생성하게 된다. 이 과정에서 핵은 상대적으로 안정하게 island 형상으로 성장하고 이후 성장하는 island 간의 성장 전단이 충돌되는 경우 연속적인 박막의 형상으로 전이된다. Layer 성장모드는 증착 원자간의 결합력보다 증착 원자와 모재간의 결합력이 우수한 경우 증착이 층상구조로 성장해 나가는 경우이다. 혼합 성장모드는 초기 층상성장(FV mode)이 진행되나 성장과정에서 증착 층과 모재간

Fig. 2 Microstructural evolution of Pt/C catalyst with the increase of pulse discharging number.

의 격자 차(lattice mismatch)에 의한 변형의 발생과 불균일한 변형장에 의해 island 성장으로 전환되는 특징을 나타낸다. 아크 플라즈마 증착공정을 통한 Pt 나노입자 증착 Pt/C 나노촉매 합성은 아크 플라즈마에 의한 Pt 기상이 탄소 분말 입자 표면에 높은 에너지를 가지고 증착된 이후

표면 확산을 통해서 안정한 핵이 생성되고 island 성장모드를 따라 성장하는 과정을 거치는 것이 확인되었다. 이 과정에서 초기단계에 높은 핵생성 속도로 나노수준의 Pt island가 높은 수밀도와 균일한 island 간 간격을 가지고 증착되는 것이 확인되었다. 이상의 실험에서 아크 플라즈

Fig. 3. Physical properties of APD Pt/C, J&M 10 wt.% Pt/C, and J&M 40 wt.% Pt/C.

Fig. 4. Pt content and ECSA of APD Pt/C, J&M 10 wt.% Pt/C, and J&M 40 wt.% Pt/C.

마 증착공정을 이용하여 Pt/C 촉매를 합성하는 과정에서 펄스 방전회수의 증가에 따라서 탄소 지지체 표면에서의 백금입자의 형성거동을 관찰하였다. 이를 통해서, 아크 플라즈마 증착공정을 통한 Pt 나노입자가 탄소 표면에 island 모델을 따라 생성되며, 미립 입자가 균일하게 분산된 Pt/C를 효과적으로 합성할 수 있음을 확인할 수 있었다. 그러나, 방전회수에 따라서 모든 탄소 입자에 백금이 균일하게 형성되지는 않으며 이는 탄소 지지체 분말을 교환하지만 확률적으로 모든 입자가 모든 면에서 동일하게 기상에 노출되지 못하는 문제에 기인하며 추후 교환의 균일성을 확보할 수 있는 공정이나 장치의 개선이 필요한 부분이다.

3.2. APD Pt/C 촉매특성

촉매평가를 위해서 5 wt.% Pt/C 촉매를 APD 공정을 통해서 합성하였고, 상용 촉매인 J&M 사의 10 wt.% Pt/C 촉매 및 40 wt.% Pt/C 촉매와 미세조직 측면 및 전기화학 특성 측면에서 비교하였다. 촉매특성 평가의 목적으로 APD 공정을 통해 합성된 촉매의 형상, 입도 및 입도분포, 그리고 수밀도를 측정한 결과를 상용 Pt/C 촉매의 특성값과 비교한 결과를 그림 3에 나타냈다. APD 공정을 통해 합성된 촉매는 여전히 샘플 중에 일부 탄소의 경우 촉매를 담지하지 못하거나 상대적으로 낮은 촉매 담지 거동을 나타냈다. 그러나, 대부분의 경우 그림 3(a)에 나타난 바와 같이 백금이 균일하게 담지되어 있는 것으로 확인된다. 상용 Pt/C의 경우 백금입자가 표면에 대부분 담지된 양상을 나타내지만 담지된 수밀도의 차이가 크고 일부 입자들의 뭉침현상이 관찰되었다. 입도의 경우에 J&M 10 wt.% 촉매가 평균입도 1.2 nm를 나타내고, APD Pt/C의 경우 1.5 nm, 그리고, J&M 40 wt.% Pt/C의 경우 2.8 nm를 가진다. 상용 Pt/C 촉매의 경우 백금 담지량이 증가함에 따라서 입자의 뭉침현상이 평균입도의 증가와 입도분포를 증가하는

주요 원인이 되며 APD 공정의 경우에도 백금 증착량의 증가에 따라서 입자의 너비방향 성장이 평균적인 입자의 크기를 증가하는 원인이 된다. 이러한 경향은 수밀도로도 확인이 가능하다. 그림 3(h)에 나타난 백금 나노입자의 수밀도에서는 백금 담지량이 높은 J&M 40 wt.% Pt/C가 1,600 nm² 면적당 백금입자의 평균 개수가 11개 인 반면 J&M 10 wt.% Pt/C는 40개로 나타났다. 이는 습식공정에서 백금 담지량이 증가함에 따라 입도와 분포의 균일제어가 어렵다는 것을 확인하는 것이다. APD 공정이 습식공정에 비해서 응집이 발생하지 않는 조건으로 증착할 수 있는 백금의 담지량은 낮으나 탄소 지지체 표면에 백금입자의 균일한 분포제어가 가능하다는 것을 높은 수밀도(수밀도: 개/1,600 nm²)로 확인할 수 있다. APD 공정에서 합성되는 촉매가 백금 담지량이 낮음에도 높은 수밀도를 가지는 것은 증착기구와 함께 백금 입자의 형상적인 측면에 기인하는 것으로 사려된다. 상용 촉매의 경우에는 형성되는 백금입자의 구상도(sphericity)가 상대적으로 높은 반면 APD 공정의 경우에는 두께 대비 너비가 상대적으로 큰 형상을 나타냈다. 따라서, 투과전자현미경 관찰결과로 측정되는 입자크기가 2차원 분석에 기초하고 있고, 측정된 입자의 형상을 구의 형상을 가지는 입자로 간주된다는 실험적인 한계가 원인이 된다고 생각되며 향후 백금 입자의 형상에 대한 3차원적인 측정이 고려될 필요가 있다. 그림 4에는 합성된 APD Pt/C와 상용 Pt/C 촉매의 백금함량을 ICP-MS 분석을 통해서 측정한 결과와 CV 분석을 통해서 계산된 전기화학반응표면적(ECSA)을 비교한 결과를 나타냈다. APD 공정을 통해서 합성된 Pt/C가 상용 Pt/C 촉매에 비해서 상대적으로 높은 전기화학반응표면적을 나타낸다. APD 공정을 실시한 경우에는 상대적으로 미세 입자가 좁은 입도분포를 가지고 있는 동시에 탄소 단위표면적당 균일하고 높은 수밀도를 나타냈고 이에 따라 촉매 반응의 활성면이 높게 나타나는 것으로 판단된다. 촉매의

균일한 분포는 촉매반응의 효율적인 측면과 전극의 신뢰성에 주요한 요인이므로 APD 공정을 통한 백금 촉매의 합성은 특성의 균일성과 전극소재의 신뢰성을 높일 수 있을 것으로 판단된다. 결론적으로, 아크 플라즈마 증착공정을 통한 진식 Pt/C 촉매 합성공정은 백금의 사용량을 저감할 수 있는 효과적인 대체 공정이 될 수 있는 가능성(feasibility)이 높다는 것을 알 수 있다. 그러나, 균일한 분산이 이루어지는 조건에서의 백금입자의 담지량이 현재 공정기법으로는 제한적이라는 점에서 촉매반응의 절대 반응양 측면에서 한계를 가지고 있다. 이는 탄소의 표면적을 확대하거나 이종의 입자를 증착하는 방법으로 백금입자의 증착 표면적을 확대하고 이를 통해 균일한 백금 나노입자의 담지량을 높이는 방향으로 연구를 진행할 필요가 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지에 사용되는 Pt/C 나노촉매를 물리기상증착기술의 일종인 아크 플라즈마 증착기술을 적용하여 합성하고, 습식공정을 통해 합성된 상용 Pt/C 촉매와 비교하였다. 지지체인 탄소 입자 표면에 증착되는 백금입자는 아크 펄스의 누적회수 증가에 따라 island 성장모드를 통해 증착되는 것이 확인되었다. 탄소 표면에 백금 나노입자가 균일한 입도분포와 입자간 간격 및 높은 수밀도를 나타내고 이를 통해서 아크 플라즈마 증착공정이 PEMFC용 Pt/C 촉매의 합성기술로써의 높은 가능성을 가진다는 것을 확인하였다. 실제로, 아크 플라즈마 증착공정을 통해 합성된 Pt/C 나노촉매(5 wt.% Pt)의 백금 나노입자의 평균입도는 1.5 nm를 나타냈고, 수밀도는 1,600 nm² 당 73개로 단위면적당 분포가 습식공정에 비해서 높은 경향을 나타냈다. 촉매의 전기화학적 특성평가결과 백금 담지량 대비 촉매활성이 기존의 습식공정으로 합성된 J&M Pt/C 촉매에 비해서 높게 나타났다. 결론적으로, APD 공정은 백금 나노입자를 탄소 표면에 직접 증착시켜 촉매를 합성하므로 공정이 매우 용이하고 화학물질을 사용하지 않는다는 공정의 친환경적 장점을 구현할 수 있어 기존 습식공정기술의 대체 촉매합성기술의 가

능성을 확인하였다. 그러나, 백금 나노입자가 분산된 촉매의 구조적인 측면에서 아크 플라즈마 공정은 백금의 담지량에 제한을 가진다는 한계도 동시에 확인할 수 있다. 이는 백금의 증착과정에 너비방향의 성장이 주요 원인이 된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 “소재원천기술개발사업”의 지원을 받아 수행된 기초 연구 사업입니다(No.10037289).

참고문헌

- [1] P. E. Ehrlich and J. P. Holdren: Impact of population growth. In, Ridker RG (ed), Population, resources and the environment. US Government Printing Office, Washington (1972) 365.
- [2] Komateedi N. Rao, C. Y. Yu, H. L. Choi and H. P. Ha: J. Kor. Powd. Met. Inst., **18** (2011) 510 (Korean).
- [3] R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella and F. B. Prinz: Fuel cell fundamentals, Copyrighted Material (2006) 256.
- [4] I. D. Raistrick: Proceedings of the symposium on Diaphragms, Separators, and Ion Exchange Membranes, The Electrochemical Society, (1986) 172.
- [5] J. Y. Park and S. M. Kim: J. Kor. Powd. Met. Inst., **18** (2011) 538 (Korean).
- [6] A. Roy, M. A. Hickner, O. Lane and J. E. McGrath: Journal of Power Sources, **191** (2009) 550.
- [7] A. Esmaeilifar, S. Rowshanzamir, M. H. Eikani and E. Ghazanfari: Energy, **35** (2010) 3941.
- [8] H. T. Kim, K. Y. Song, T. V. Reshetenko, S. I. Han, T. Y. Kim, S. Y. Cho, M. K. Min, G. S. Chai and S. C. Shin: Journal of Power Sources, **193** (2009) 516.
- [9] R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella and F. B. Prinz: Fuel cell fundamentals, Copyrighted Material (2006) 245.
- [10] Y. Shao, G. Yin, Y. Gao and P. Shi: J. Electrochem. Soc., **153** (2006) A1093.

이 논문을 지난 30여 년간 한국분말야금학회 발전 및 기술개발에 큰 업적을 남기신 울산대학교 권영순 교수님의 정년을 기념하여 헌정합니다.